

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-93667

(P2002-93667A)

(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

| | | | |
|---------------------------|------|------------|------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | テーマコード(参考) |
| H01G 9/058 | | C01B 31/12 | 4G046 |
| C01B 31/12 | | H01G 9/00 | 301A |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願2000-278051(P2000-278051)

(22) 出願日 平成12年9月13日 (2000.9.13)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 鶴谷 浩隆

茨城県つくば市和合22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 皆野 公一

茨城県つくば市和合22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 坂本 斉

茨城県つくば市和合22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料

(57) 【要約】

【課題】 電極密度が高く、単位体積当たりの静電容量が高い電気二重層キャパシタを構成することができる電気二重層キャパシタ電極用炭素材料を提供する。

【解決手段】 軟化点が150～350℃であり、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.50～0.90であり、光学的異方性含有率が50%以上である原料ピッチを熱処理、賦活処理して得られることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用炭素材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】軟化点が150～350℃であり、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.50～0.90であり、光学的異方性含有率が50%以上である原料ピッチを熱処理、賦活処理して得られることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用炭素材料。

【請求項2】原料ピッチが縮合多環式炭化水素またはこれを含む物質を弗化水素・三弗化硼素の存在下で重合させて得られたものである請求項1記載の電気二重層キャパシタ電極用炭素材料。

【請求項3】熱処理が不活性気体雰囲気下、400～800℃に加熱するものである請求項1または請求項2記載の電気二重層キャパシタ電極用炭素材料。

【請求項4】熱処理を行う際に、400～800℃の反応器内に、予め熱処理済の粒状または粉末状のピッチ熱処理品を仕込み、その後、攪拌下に原料ピッチを添加して熱処理するものである請求項1～請求項3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ電極用炭素材料。

【請求項5】賦活処理がピッチ熱処理品1重量部に対して1～4重量部のアルカリ金属化合物と混合し、不活性気体気流下400～900℃で加熱するものである請求項1～請求項4のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ電極用炭素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタ用電極用炭素材料に関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタ（以下EDLC）とは、固体と液体の界面に生じる電気二重層を利用したコンデンサである。その構造は、セパレータを挟んだ一組の分極性電極とこれらを収納するケースと電解液とからなる。通常、分極性電極材料として、高比表面積を有する活性炭を用いられ、ヤシ殻や石油ピッチ、ポリアクリロニトリル等が使われている。特開平9-320906号には、異黒鉛化性有機物としてPVCやタールを用いた活性炭が記載されている。また、特開平11-293527号には光学的等方性ピッチ系炭素繊維を電極材として用いた電気二重層キャパシタが記載されている。電解液としては、例えば、水系なら硫酸水溶液、水酸化カリウム水溶液が、また非水系なら過塩素酸リチウムあるいは4級アンモニウム塩等の電解質を溶解した、プロピレンカーボネート等の有機溶媒系電解液が使われている。

【0003】活性炭の製造には通常、水蒸気や二酸化炭素等によるガス賦活法が用いられる。高比表面積の活性炭を得るには、賦活度を上げる必要がある。しかしながら、この方法では炭素材と水蒸気や二酸化炭素の反応による炭素消費反応により細孔が形成されるため、賦活度を上げると収率が低くなるとともに嵩密度が低くなり、電極材の密度を高くできない問題も有している。

【0004】一方、アルカリ金属を用いて賦活（以下アルカリ賦活）することもできる。アルカリ賦活の場合、炭素をあまり消費しない機構で賦活が進行するため、高収率で高比表面積かつ高嵩密度の活性炭が得られる特徴がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】EDLCの単位体積当たりの静電容量は、電極材料の嵩密度を高くすることにより向上可能であるため、アルカリ賦活はEDLC電極用炭素材料製造に適した方法と考えられる。しかしながら、出発原料や熱処理方法により、得られる活性炭の微細構造や細孔分布に大きな違いが生じ、EDLCの性能に大いに影響を与えるため、出発原料の選択、処理条件の選択が重要である。

【0006】本発明の目的は、従来技術における上記のような課題を解決し、電極密度が高く、単位体積当たりの静電容量が高いEDLCを構成することができるEDLC電極用炭素材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、電極炭素材料の出発原料、処理方法、条件等を詳細に検討した結果、軟化点が150～350℃であり、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.50～0.90であり、光学的異方性含有率が50%以上のピッチを原料とし、熱処理、賦活処理することにより、高性能のEDLCを構成できるEDLC電極用炭素材料が得られることを見出し本発明に到達した。即ち本発明は、軟化点が150～350℃であり、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.50～0.90であり、光学的異方性含有率が50%以上である原料ピッチを熱処理、賦活処理して得られることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用炭素材料である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる原料ピッチは軟化点が150～350℃であり、H/Cが0.50～0.90であり、光学的異方性含有率が50%以上であるピッチである。特にナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン、アセナフチレン、ピレン等の縮合多環炭化水素を超強酸触媒の弗化水素・三弗化硼素存在下で重合させて得られる合成系ピッチが好適に用いられる。

【0009】本発明では上述の原料ピッチを不活性気体雰囲気下の加熱炉中で、室温から400～800℃まで昇温加熱して熱処理する。不活性気体としては、窒素、アルゴン等が使用される。400℃以下ではピッチの重合反応が遅く生産性が悪くなる。また800℃以上では、装置の材質が限定され製造コストが高くなるため、好ましくない。尚、熱処理に伴いピッチの溶融・発泡がおこるため、事前に不融化处理を行うのが好ましい。不融化处理は原料ピッチを熱風循環式加熱炉中、軟化点以

下の温度で30分から24時間保持する。この操作により、熱処理時の溶融・発泡を抑制することができる。

【0010】また、より好ましい熱処理操作は、以下に述べるような炭し媒熱処理操作である。すなわち、不活性気体雰囲気下400～800℃の温度領域に保った反応器内に、予め粒状または粉末状のピッチ熱処理品を仕込んで攪拌しておき、そこへ原料ピッチを添加することで粒状または粉末状のピッチ熱処理品が製造される。

【0011】この方法では、添加した原料ピッチは、加熱によりまず低粘度の液体となって、予め仕込んだ粒状または粉末状のピッチ熱処理品（以下、炭し媒と称す）の表面上に分散する。その後、熱による重合反応が進むことで、最終的には不融な熱処理物と変化する。炭し媒は攪拌によって常に流動状態が保たれているので、ピッチの反応によって生成するガスは速やかに系外へ排出され、静置で熱処理を行う時のような発泡を全く起こさず、静置法と較べてはるかに小さな容積の反応器で効率よく熱処理を行うことができる。また、ピッチは炭し媒表面上に分散して重合が進み、炭し媒の流動によるせん断を受けながら固化するので、得られた熱処理品の光学組織はモザイク組織となる。

【0012】ここで使用される反応器は、粒状または粉末状のピッチ熱処理品を十分に攪拌できるような攪拌装置を付属した槽型の反応器、攪拌できるバドルを備えた筒型の反応器、あるいはロータリーキルン等が使用できる。槽型反応器を使用する場合は、例えば特開平7-286181号に記載されたような攪拌羽根の回転軸を傾けて設置した反応器等が利用できる。

【0013】予め反応器に仕込んでおく粒状または粉末状のピッチ熱処理品は、最初は静置法等で製造した流れ組織の熱処理品を使用せざるを得ないが、反応を継続していくうちに新しいモザイク組織の熱処理品にほぼ完全に置換され、最終的に得られた活性炭の性能には殆ど影響を及ぼさない。

【0014】以上のように熱処理されたピッチを賦活処理する。熱処理温度が600℃未満であった場合は、賦活剤と混合前に600℃以上で更に熱処理すると炭素化が完了し、より効率の良い賦活ができる。また、賦活剤と混合前に粉碎すると賦活剤との接触面積を上げられるので、より効率的な賦活が可能である。粉碎機は衝撃式粉碎機やジェットミル等から適宜、最適機種が選択される。

【0015】賦活方法は賦活剤を用いる薬品賦活が好ましい。賦活に用いられる賦活剤には塩化亜鉛、アルカリ金属化合物等が使用される。特に、アルカリ金属化合物が好ましく、水酸化カリウム、炭酸カリウム、塩化カリウム等が用いられるが、中でも水酸化カリウムが最も好ましい。上述の方法により得られた熱処理品を衝撃式粉碎機等により平均粒径5～90μmに粉碎し、賦活剤と混合する。熱処理粉末1重量部に対して1～4重量部のア

ルカリ金属化合物を均一に混合し反応器に充填する。電気二重層の形成には細孔直径20～500Åのメソ孔が適しているが、アルカリ金属化合物の重量比は1より少ないと、十分な細孔形成が行われず、4より多いと電気二重層を形成できないミクロ孔やメソ孔が拡大したマクロ孔が多く形成され、高密度が低くなる問題が生じる。より好ましくは重量比1～3で混合する。次に、反応料を窒素などの不活性気体雰囲気下とし、加熱炉中で室温から400～900℃まで昇温加熱し1～20時間保持する。反応温度は、400℃より低いと反応が進行し難く賦活度が上がらず、900℃より高いと金属カリウムの析出、飛散等による反応装置の侵食の問題が生じる。より好ましくは600～800℃の温度で賦活処理する。その後、室温まで冷却し、アルカリ成分を除去するため、2-プロパノール等のアルコール中に投入、濾過し、濾液が中性になるまで水洗を繰り返す。その後乾燥し、活性炭を得る。

【0016】EDLCに要求される性能として、単位体積当たりの静電容量が特に重要である。この静電容量は、電気二重層すなわち溶媒和された溶質の活性炭細孔内表面への吸着が関与しており、吸着質が拡散・吸着に適した細孔が必要とされる。よって、このような細孔の割合が多く形成された活性炭を用いることにより、単位体積当たりの静電容量を向上させることができる。本発明の方法で得られた活性炭は、電気二重層に適した細孔が効率よく形成され、上述のような性能を十分に満たす。本発明記載の原料ピッチを熱処理することにより、真密度が高い異方性炭素が得られる。この炭素を更に賦活処理することにより、適当な細孔が多く形成された活性炭を効率よく製造することができる。この活性炭を電極材料に用いたEDLCは、従来の方法と同等あるいはそれ以上の重量当たりの静電容量が得られる。さらに、得られた活性炭の真密度が高いことから、体積当たりの静電容量が従来の方法よりもはるかに高い30F/cc以上の優れた電極材料となる。

【0017】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

【0018】実施例1

邪化水素・三弗化硼素の共存下、ナフタレンを重合させてメソフェーズピッチ（軟化点：235℃、H/C=0.65、光学的異方性含有率100%、炭化収率：87%）を合成した。該ピッチを熱処理するため、窒素雰囲気下5℃/分で530℃まで昇温し、この温度で1時間保持した。室温まで冷却したのち、粉碎することで平均粒径が約0.5mmのメソフェーズピッチ熱処理品を得た。次に衝撃式粉碎器により平均粒径15μmに粉碎した。得られた粉末を管状炉中、窒素雰囲気下、5℃/分で700℃まで昇温し、この温度で4時間保持した。

室温まで冷却したのち熱処理粉末 1 重量部に対して 2 重量部の水酸化カリウムを均一に混合し、窒素雰囲気下、5℃/分で 700℃まで昇温し、この温度で 2 時間保持した。室温まで冷却したのち 2-プロパノール中に投入し、濾液が中性になるまで濾過、水洗を繰り返して、活性炭を得た。次に、得られた活性炭を用いて電極を作成し、その評価を行った。活性炭：導電性フィラー（グッチェンブラック）：結着剤（テフロン（登録商標））の重量比 90：10：5 で混合し電極を作成した。ガラス製 2 極式セルを用い、一对の電極の間にガラスファイバー製セパレータを挟みセルに収容した。電解液はテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（ $(C_4H_9)_4NBF_4$ ）を 0.65 モル/リットル溶解したプロピレンカーボネートを用いた。Ar 雰囲気中、室温下、5 mA/g の定電流で終止電圧 3 V まで充電し、次に 5 mA/g の定電流下、0 V まで放電した。体積当たりの静電容量は重量当たりの比電容量 C ($C = I \Delta T / \Delta V$ 、但し、 I ：電極重量当たりの平均放電電流値、 ΔT ：電圧降下時間、 ΔV ：電圧降下値) に電極の密度を乗ずることにより算出した。その結果、静電容量 32.4 F/cc と優れた値を示した。

【0019】実施例 2

実施例 1 と同様にメソフェーズピッチを合成した。得られたピッチを熱処理するため、窒素雰囲気下 5℃/分で 530℃まで昇温し、この温度で 1 時間保持した。室温まで冷却したのち、粉碎することで平均粒径が約 0.5 mm のメソフェーズピッチ熱処理品を得た。次に、攪拌機を装備した直径 170 mm、高さ 170 mm の槽型反応器の中に、この熱処理品 200 g を炭し媒として予め仕込み、攪拌しながら、窒素気流下 550℃に昇温した。ここへ、前述のメソフェーズピッチを毎分 10 g の速度で反応器に加え、全体で 300 g 投入した。投入終了後、550℃で 10 分間保持した後、反応器を冷却し内容物を取り出したところ、400 g の粒状の熱処理品が得られた。この熱処理品を炭し媒として上述と同じ熱処理操作を行った。これを 7 回繰り返して、約 99% の収換率のメソフェーズピッチ熱処理品を得た。次に衝撃式粉砕器により平均粒径 15 μ m に粉砕した。得られた粉末を管状炉中、窒素雰囲気下 5℃/分で 700℃まで昇温し、この温度で 4 時間保持した。次に、実施例 1 と同様に賦活処理を行い、電極評価を行った。実施例 1 と同様に静電容量を求めたところ、静電容量は 44.3 F/cc であった。

【0020】実施例 3

実施例 1 と同様にメソフェーズピッチを合成し、粉砕機により平均粒径 20 μ m に粉砕した。得られたメソフェーズピッチ粉末を不融化处理の後、熱処理を行った。不融化处理は、乾燥空気循環式加熱器を用いた。ステンレス製バットに 20 g のメソフェーズピッチ粉末を敷き詰め、温度 200℃の反応炉中で 10 時間保持した。不融

化处理品を管状炉中、窒素雰囲気下、5℃/分で 700℃まで昇温し、この温度で 4 時間保持した。得られた熱処理粉末に対し実施例 1 と同様に賦活処理を行い、電極評価を行った。実施例 1 と同様に静電容量を求めたところ、静電容量は 30.2 F/cc であった。

【0021】比較例 1

ヤシ殻炭粉末を、窒素雰囲気下 5℃/分で 900℃まで昇温した後、水蒸気を 10% 含む窒素気流下、900℃で 3 時間保持し賦活処理を行った。これを電極材料として、実施例 1 と同様に静電容量を求めたところ、静電容量は 16.4 F/cc であった。

【0022】比較例 2

ヤシ殻炭粉末 1 重量部に対して 2 重量部の水酸化カリウムを均一に混合し、窒素雰囲気下、5℃/分で 700℃まで昇温し、この温度で 2 時間保持し、賦活処理した。これを電極材料として、実施例 1 と同様に静電容量を求めたところ、静電容量 12.4 F/cc であった。

【0023】比較例 3

エチレンタルとフルフラールを 1 重量部ずつ混合し、p-トルエンスルホン酸を 5% 加え、150℃で反応して得られた炭素粉末を、窒素雰囲気下 5℃/分で 900℃まで昇温した後、水蒸気を 10% 含む窒素気流下、900℃で 3 時間保持し賦活処理を行った。これを電極材料として、実施例 1 と同様に静電容量を求めたところ、静電容量は 18.5 F/cc であった。

【0024】比較例 4

エチレンタルとフルフラールを 1 重量部ずつ混合し、p-トルエンスルホン酸を 5% 加え、150℃で反応して得られた炭素粉末 1 重量部に対して 2 重量部の水酸化カリウムを均一に混合し、窒素雰囲気下、5℃/分で 700℃まで昇温し、この温度で 2 時間保持し、賦活処理した。これを電極材料として、実施例 1 と同様に静電容量を求めたところ、静電容量 5.5 F/cc であった。

【0025】比較例 5

軟化点 76℃、 $H/C = 0.55$ であるコールタールピッチを、オートクレーブに仕込み、340℃で 100 g 当たり、毎分 2 L の空気を吹き込み、1 時間反応させ、軟化点 243℃の 100% 光学的等方性の改質ピッチを得た。該改質ピッチに含有されている H/C は 0.48 であった。この改質ピッチを 200 μ m 以下の粉末に粉砕し、10 g を磁製の皿にいれ、マッフル炉中で空気を毎分 1 L 流しながら、150℃から 0.5℃/分で 320℃まで昇温後、10 分間保持して取り出した。得られた不融化处理品を実施例 3 と同様に管状炉中、窒素雰囲気下 5℃/分で 700℃まで昇温し、この温度で 4 時間保持した。得られた熱処理粉末に対し実施例 1 と同様に賦活を行い、電極評価を行った。実施例 1 と同様に静電容量を求めたところ、静電容量は 19.5 F/cc であった。

【0026】実施例 1～3、比較例 1～5 の結果を表 1

にまとめた。

【0027】

【表1】

| | 出発原料 | 賦活方法 | 単位体積当たりの静電容量[F/cm] |
|------|------------|------|--------------------|
| 実施例1 | メソフェーズピッチ | KOH | 92.4 |
| 実施例2 | メソフェーズピッチ | KOH | 44.3 |
| 実施例3 | メソフェーズピッチ | KOH | 30.2 |
| 比較例1 | ヤシ殻 | 水蒸気 | 16.4 |
| 比較例2 | ヤシ殻 | KOH | 12.4 |
| 比較例3 | エチレンタールピッチ | 水蒸気 | 18.5 |
| 比較例4 | エチレンタールピッチ | KOH | 6.6 |
| 比較例5 | 等方性ピッチ | KOH | 19.6 |

【0028】

【発明の効果】本発明により、軟化点が150～350℃であり、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.50～0.90であり、光学的異方性含有率が50%以上のピッチを熟処理、賦活処理することで、電極密度が高く、単位体積当たりの静電容量が高いEDLCを構成することができるEDLC電極用炭素材料を提供するこ

とができる。特にナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン、アセナフレン、ピレン等の縮合多環炭化水素を超強酸触媒の弗化水素・三弗化硼素存在下で重合させて得られる合成系ピッチを用いることで、高性能の炭素材料を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 譲
茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学
株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4G046 HA07 HC03